

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021234

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/12

H01M 10/40

(21)Application number : 10-184660

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : HATAYA KOJI

(54) SOLID ELECTROLYTIC MEMBRANE, MANUFACTURE THEREOF AND BATTERY INCORPORATING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic membrane which has an excellent strength characteristic also compounds with positive electrodes and negative electrodes, and to provide its manufacture, and to provide a lithium ion secondary battery incorporating it.

SOLUTION: In this solid electrolytic membrane, void parts in a macromolecular porous membrane such as a polyvinylidene fluoride membrane are filled with a gel material retaining an electrolyte in a network structure of a polyaddition compound of a compound such as a glycolic polymer having two or more hydroxyl groups in a molecule with a compound such as tolylene diisocyanate having two or more isocyanate groups in a molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-21234
(P2000-21234A)

(43) 公開日 平成12年 1 月21日 (2000. 1. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-184660

(22) 出願日 平成10年 6 月30日 (1998. 6. 30)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 備谷 耕二

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古
河電気工業株式会社内

(74) 代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ11 AJ12
AJ14 AK03 AL06 AM00 AM03
AM05 AM07 AM16 BJ12 CJ02
CJ11 CJ13 CJ22 CJ23 DJ04
DJ11 DJ13 EJ12

(54) 【発明の名称】 固体電解質膜とその製造方法、それを組み込んだ電池

(57) 【要約】

【課題】 強度特性が優れ、正極や負極との複合化も可能である固体電解質膜とその製造方法、ならびにそれが組み込まれている L i イオン二次電池を提供する。

【解決手段】 分子内に 2 個以上の水酸基を有するグリコールポリマーのような化合物と分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートのような化合物との重付加物の網目構造内に電解質を保持するゲル体が、ポリフッ化ビニリデン膜のような高分子多孔質膜の空隙部内に充填されている固体電解質膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に2個以上の水酸基を有する化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物との重付加物の網目構造内に電解質を保持するゲル体が、高分子多孔質膜の空隙部内に充填されていることを特徴とする固体電解質膜。

【請求項2】 前記高分子多孔質膜がポリフッ化ビニリデン膜である請求項1の固体電解質膜。

【請求項3】 前記高分子多孔質膜がポリ四フッ化エチレン膜である請求項1の固体電解質膜。

【請求項4】 前記ポリ四フッ化エチレン膜には親水処理が施されている請求項3の固体電解質膜。

【請求項5】 分子内に2個以上の水酸基を有する化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とを、電解質を溶媒に溶解して成る電解質溶液に溶解して原液を調製し、ついで、前記原液を高分子多孔質膜の空隙部内に含浸せしめたのち加熱処理を施すことを特徴とする固体電解質膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかの固体電解質膜が組み込まれていることを特徴とする電池。

【請求項7】 請求項5に記載の原液を含浸せしめた高分子多孔質膜と、前記原液を塗布せしめた正極または負極の少なくともいずれかとの重ね合わせた状態で前記原液を固化させることを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質膜とその製造方法、ならびにその固体電解質膜を組み込んだ電池に関し、更に詳しくは、強度特性が優れ、信頼性が高く、薄膜化が可能で、しかも正極や負極との複合化も可能になる固体電解質膜とその製造方法、ならびにそれを組み込んだ電池、とりわけLiイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの各種電子機器の小型化・軽量化・多機能化に伴い、また電気自動車の実用化に向けて、これらの電源としては高エネルギー密度の二次電池が強く要求されている。とくに、Liイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は作動電圧が3V以上であり、大きな期待を集めている。

【0003】このLiイオン二次電池は、一般に、後述する正極と同じく後述する負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介装して成る電極群を負極端子も兼ねる電池缶の中に所定の非水電解液と一緒に收容し、前記電池缶の開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガasketを介して密閉した構造になっている。

【0004】ここで、正極は、正極活物質として機能する例えばLiCoO₂粉末と、例えばカーボンブラック

や黒鉛粉末のような導電材と、例えばPVDFのような結着剤とを例えばN-メチルピロリドンのような非水溶媒で混練して所定組成の正極合剤ペーストを調製し、このペーストの所定量を、正極集電体として機能する例えばAl箔の両面に塗着し、乾燥したのちプレス成形して、所定厚みの正極シートとして製造されている。そして、その正極シートの所定箇所にリードが取り付けられて正極となる。

【0005】一方、負極は、Liイオンの吸蔵（放電時）と脱離（充電時）のフィールドとして機能する例えば黒鉛粉末や無定形炭素粉末と、例えばPVDFのような結着剤とを例えばN-メチルピロリドンのような非水溶媒で混練して負極合剤ペーストを調製し、このペーストの所定量を負極集電体として機能する例えばCu箔の両面に塗着し、乾燥したのちプレス成形して所定厚みの負極シートとして製造されている。そして、その所定箇所にリードが取り付けられて負極となる。

【0006】また、電解液としては、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃などのLi塩を電解質とし、これをエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランのような非水溶媒の1種やこれらの混合溶媒に溶解して成る非水電解液が用いられている。

【0007】ところで、Liイオン二次電池を代表例とする非水電解液二次電池に対しても、最近では、更なる高エネルギー密度化と充放電サイクル寿命の長期化への要望が強まり、それに対応すべく研究が進められている。

【0008】そしてまた一方では、安全性の向上や電池としての形状自由度を高めるため、用いる電解質としては、流動性を有する上記したような非水電解液に代えて、固体またはゲル状の電解質の検討が進められており、現在までにいくつかの固体電解質が提案されている。

【0009】例えば、高分子化合物にLi塩を溶解してLiイオン伝導性を付与したもの、高分子の網目構造の中に上記したような非水電解液を保持することにより当該非水電解液の流動性を抑制したゲル状電解質、またはLiイオン伝導性を備えたセラミックスなどが知られている。

【0010】このような固体電解質は、そのフィルムを正極と負極の間に介装して電池を組み立てれば、電池の液漏れは防止でき、また電池の形状を薄膜化することも可能になる。

【0011】現在、上記した固体電解質のうちゲル状の電解質の検討が盛んに行われているが、それは次のような理由による。

【0012】すなわち、室温下で電池を作動させるため

には、電解質におけるイオン伝導率が1 ms/cm程度であることを必要条件とするが、高分子の網目構造内に電解液が保持されているゲル状固体電解質の場合は上記条件を満たすことが容易であるからである。また、ゲル状固体電解質の場合は、その薄膜化も容易であり、電池形状の自由度向上の要求にとって適応性を備えているからである。

【0013】このようなゲル状固体電解質としては次のようなものが知られている。

【0014】第1のタイプは、分子量が大きい直鎖状のポリマーを非水電解液で可塑化したものである。例えば、所定のポリマーを高温の非水電解液に溶解し、得られた樹脂溶液を成膜したのち冷却してゲル化したフィルムにしたものや、上記樹脂溶液を更に他の低沸点溶剤で希釈し、その希釈溶液を成膜したのち低沸点溶剤を揮散せしめてゲル化フィルムにしたものがある。

【0015】このタイプのものは、ポリマーそれ自体は架橋構造にならないが、全体として極度に高粘性であるか、または非水電解液とポリマーとの部分的な相分離に基づく物理的な絡み合いで流動性を喪失していて、事実上、固体として取り扱うことが可能である。

【0016】このタイプのものとしては、具体的には、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリメタクリル酸メチルなどのポリマーを非水電解液で可塑化したものが知られている。

【0017】第2のタイプは、ビニルモノマーの重合物における3次元網目構造内に電解液を保持せしめたものである。例えば、所定のビニルモノマーを非水電解液に溶解せしめたのち、それを加熱処理したりまたはラジカル重合開始剤を用いたりしてビニルモノマーを重合させることにより、その網目構造内に電解液を保持し、ついで電解液の非水溶媒を揮散せしめて全体を固化させて製造されている。

【0018】このタイプのものとしては、ビニルモノマーが例えばメトキシポリエチレンオキサイドメタクリレートやポリエチレンオキサイドジメタクリレートであって、ラジカル重合開始剤として過酸化ジベンゾイルなどを使用したものが知られている。

【0019】第3のタイプのものは、用いる非水電解液に対する親和性の高いポリマーで予め高分子フィルムを成形し、この高分子フィルムを非水電解液に浸漬して膨潤せしめたものであり、具体的には、ポリフッ化ビニリデン系共重合体の膜やアクリロニトリル-ブタジエンゴムの膜などを用いて検討が進められている。

【0020】このタイプの場合は、固体電解質としての強度特性や膨潤後における体積変化などを勘案して、用いる高分子フィルムを多孔質にしたりまたは架橋構造にするなどの処置が施されることもある。

【0021】ところで、上記した各種タイプのゲル状固体電解質は、いずれも、その機械的な強度がそれ程高い

とはいえない。そのため、ゲル状固体電解質を薄膜化すると、得られた薄膜は、電池への組込時や電池の作動時などに破損することがある。このような事態は、電池製造時の良品率を下げ、また使用される電池の信頼性を低めることであって回避することが必要とされる。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のゲル状固体電解質における上記した問題を解決し、膜としての強度特性は優れ、電解質としてのイオン伝導率も高く、したがって電池に組み込んだ場合でも当該電池の信頼性の向上を可能にする固体電解質膜とそれを製造する方法、ならびにその固体電解質膜が組み込まれている電池の提供を目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物との重付加物の網目構造内に電解質を保持するゲル体が、高分子多孔質膜の空隙部に充填されていることを特徴とする固体電解質膜が提供される。

【0024】また、本発明においては、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とを、電解質が溶媒に溶解して成る電解質溶液に溶解して原液を調製し、ついで、前記原液を高分子多孔質膜の空隙部に含浸せしめたのち加熱処理を施すことを特徴とする固体電解質膜の製造方法が提供され、さらに、前記固体電解質膜が組み込まれていることを特徴とする電池が提供される。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質膜は、後述する高分子多孔質膜と、同じく後述するゲル体との複合材料である。

【0026】具体的には、微細な連通孔が3次元網状構造をなして形成されている高分子多孔質膜と、前記連通孔の全体から成る多孔構造、すなわち前記高分子多孔質膜の空隙部の中に充填されている後述のゲル体との複合材料である。換言すれば、ゲル体は高分子多孔質膜の網状構造をなす骨格部分の中に着座した状態で前記空隙部に充填されている。

【0027】この固体電解質膜は次のようにして製造することができる。

【0028】まず、非水溶媒に目的とする電解質を溶解して成る非水電解質溶液に、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体、またはグリセリン骨格に前記したグリコールポリマーを付加したグリセロールトリ（ポリプロポキシレート）のような分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の所定量と、2、4-トリレンジイソシアネート、2、6-トリレンジイソシアネート、両者の混合物、キシレンジイソシアネート、ヘ

キサメチレンジイソシアネート、テトラエチレンジイソシアネート、または2個以上の水酸基を有する化合物のその水酸基に前記したイソシアネート化合物を予め付加したものの分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の所定量とを溶解して原液を調製する。

【0029】このとき、上記した2種類の化合物の配合割合は、イソシアネート基/水酸基の値が0.8~1.2となるようにすることが好ましい。また、原液における非水電解質溶液の割合は50~90重量%にすることが好ましい。非水電解質溶液の割合が50重量%より少なくなると、製造した固体電解質膜におけるイオン伝導率は満足すべき値を示さず、また90重量%より多くなると、製造した固体電解質膜の強度特性が低下するからである。

【0030】つぎに、この原液に高分子多孔質膜を浸漬して高分子多孔質膜の空隙部に原液を含浸せしめる。

【0031】高分子多孔質膜としては、孔径が1 μ m以下の微細孔を有するものが好ましい。それ自体で電池の隔膜として充分機能すると同時に得られる固体電解質膜としての信頼性も高くなるからである。

【0032】このような高分子多孔質膜としては、フッ素系樹脂から成るものは電気化学的にも安定であるので好適である。具体的には、メンブランフィルターとして使用されているポリフッ化ビニリデン膜やポリ四フッ化エチレン膜を好適例としてあげることができる。

【0033】高分子多孔質膜における空隙部の体積割合、すなわち空隙率が小さすぎると、原液の含浸量は少なくなるため後述するゲル体の充填量は少なくなって全体としてのイオン伝導率は満足すべき値を示さなくなり、また空隙率が大きすぎると膜それ自体の強度が低下してしまうので、空隙率は60~90%であることが好ましい。

【0034】なお、高分子多孔質膜としてポリ四フッ化エチレン膜を使用する場合、この膜は前記した原液との親和性があり良好であるとはいえず、当該原液を膜の空隙部内に浸透させることが困難であるため、使用に先立ち、例えばアルゴンガス中でプラズマ処理を行って親水性を付与しておくことが好ましい。

【0035】そして最後に、原液が含浸されている高分子多孔質膜に加熱処理が施される。通常、温度50~100℃で30分~24時間程度の加熱処理が施される。

【0036】この過程で、原液中の2種類の化合物はそのイソシアネート基と水酸基との間で重付加反応を起こすことによりウレタン結合を形成して3次元網目構造を有する重付加物に転化する。そして同時に、非水電解質溶液がこの網目構造の中に取り囲まれて、全体がゲル体になる。更に加熱処理を受けることにより、重付加物の網目構造の中には目的とする電解質が固化した状態で保持されることになる。

【0037】なお、原液中に上記した重付加反応を促進

する触媒を配合することにより、上記した加熱温度や加熱時間を調節することができる。このような触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミンのような3級アミン化合物や、塩化第2すず、ジブチルスズラウリレートのようなすず化合物をあげることができる。非水電解質溶液への溶解性や安定性の点からすると、3級アミン化合物、とりわけトリエチレンジアミンが好適である。

【0038】また、原液に触媒を配合するに先立ち、原液を加熱してその粘度を変えたり、触媒配合後における硬化条件を調節することもできる。

【0039】このようにして、高分子多孔質膜の空隙部内には、網目構造の中に目的とする電解質を保持している重付加物のゲル体が充填されている本発明の固体電解質膜が得られる。

【0040】本発明の電池は、上記したようにして製造された固体電解質膜を正極と負極で挟んで成る電極群を電池缶の中に収容して製造される。

【0041】このとき例えば、前記した原液を高分子多孔質膜に含浸せしめた状態でとどめ、その膜を、表面に前記原液が塗布されている正極と負極で挟んだのち全体に加熱処理を施して電極群にしてもよい。この場合は、電極と電解質とが一体化した状態になり、信頼性の高い電池を得ることができるので好適である。

【0042】

【実施例】実施例1, 2

(1) 原液の調製

数平均分子量が3000であるジオールタイプのポリプロピレングリコール14g、数平均分子量が同じく3000であるトリオールタイプのポリプロピレングリコール14g、トリレンジイソシアネート2.03g、非水電解質溶液70gを露点-60℃のグローブボックスの中で混合した。

【0043】なお、非水電解質溶液は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（体積比、1:1）に1M濃度となるようにLiClO₄を溶解せしめたものである。

【0044】そして、使用するに際しては、この混合溶液を温度60℃で3時間加熱し、そこにトリエチレンジアミンを0.01g硬化触媒として配合して原液とした。

【0045】(2) 固体電解質膜の製造

厚み125 μ m、空隙率75%、平均孔径0.22 μ mであるポリフッ化ビニリデン膜（日本ミリポア社製のGVHPメンブランフィルター）を前記した原液に5分間浸漬したのち取り出し、テフロンシートで挟んだ状態で室温下に3時間放置した。ついで60℃で3時間加熱してテフロンシートを剥がして厚み150 μ mの膜を製造した。

【0046】これを実施例膜1とする。

【0047】また、厚み $80\mu\text{m}$ 、空隙率80%、平均孔径 $0.2\mu\text{m}$ である親水性ポリ四フッ化エチレン膜（日本ミリポア社製のJGWPメンブランフィルター）を用い、実施例膜1の場合と同じような手順で厚み $100\mu\text{m}$ の膜を製造した。これを実施例膜2とする。

【0048】（3）イオン伝導率の測定

上記した膜を直径 15mm のステンレス鋼板の電極で挟み、ソーラトロン社製のSI1260電気化学測定装置を用いた複素インピーダンス法で、 20kHz における抵抗値の実数部を膜の抵抗値としてイオン伝導率を測定した。

【0049】実施例膜1の値は $1.0\text{ms}/\text{cm}$ であり、実施例膜2の値は $0.8\text{ms}/\text{cm}$ であった。

【0050】なお参考のために前記した原液それ自体のイオン伝導率を測定した。すなわち、テフロンシャーレの上に原液を流延し、室温下で8時間放置して流動性の喪失を確認したのち 60°C で3時間加熱して厚み $480\mu\text{m}$ の硬化膜にしてそのイオン伝導率を測定した。 $3.0\text{ms}/\text{cm}$ であった。

【0051】実施例3

LiCoO₂粉末（日興ファインプロダクツ社製）90重量%、黒鉛粉末（ロンザ社製のSFG-7）7重量%、PVDF粉末3重量%とを1-メチル-2-ピロリドン中で混練してペーストを調製した。このペーストを、厚み $20\mu\text{m}$ のAl箔の片面に乾燥後の塗布量が $20\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、温度 100°C で加熱して1-メチル-2-ピロリドンを揮散せしめたのちプレス成形して厚み約 $100\mu\text{m}$ の正極を製造した。

【0052】一方、無定形炭酸粉末（三菱化学社製のMBC-NC）94重量%とPVDF粉末6重量%とを1-メチル-2-ピロリドン中で混練してペーストを調製した。このペーストを、厚み $20\mu\text{m}$ のCu箔の片面に乾燥後の塗布量が $14\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、温

度 100°C で加熱して1-メチル-2-ピロリドン揮散せしめたのちプレス成形して厚み約 $100\mu\text{m}$ の負極を製造した。

【0053】つぎに、実施例膜1で用いたポリフッ化ビニリデン膜に原液を含浸せしめ、また上記した正極と負極のそれぞれの片面に原液を塗布し、この正極と負極でポリフッ化ビニリデン膜を挟み、更に全体をガラス板で挟んで固定した。そして、室温下で3時間放置し、更に 60°C で3時間加熱したのちガラス板を取り外した。全体として固体状で一体化している厚み約 $300\mu\text{m}$ のLiイオン二次電池のコア部分が得られた。

【0054】ついで、正極、負極にそれぞれタブ端子を取り付け、Al箔にPETフィルムがラミネートされているラミネートフィルムの袋の中に前記コア部分を収容し、各タブ端子を引き出し、袋の中を減圧にしたのち袋の開口部を熱融着して厚み約 $500\mu\text{m}$ の扁平形Liイオン二次電池を製造した。

【0055】このLiイオン二次電池を温度 25°C の恒温槽の中にセットし、充電上限電圧 4.1V に設定して最大電流 10mA で10時間の充電-30分の休止-電池電圧が 2.5V になるまで 5mA の定電流放電を1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。

【0056】3サイクル試験後の放電容量は 25.0mAh 、100サイクル試験後の放電容量は 23.5mAh であった。

【0057】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の固体電解質膜は、高分子多孔質膜との複合材料であるため、その強度特性は優れており、信頼性に富んでいる。またイオン導電率も適正な値になっている。そして、この固体電解質膜を組み込んだ電池は、薄形であることは勿論のこと、電池容量も大きく、充放電サイクル特性も良好である。

10

20

30